Ueber

Cyanursäure und Cyamelid.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Königl. Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

am 17. Dezember 1900

von

Friedrich Hofmann
Schloss Wocklum
(Westfalen).

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Heidelberg.
Heidelberger Verlagsanstalt und Druckerei (Hörning & Berkenbusch).
1901.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549806_0064

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Hantzsch im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. A. Hantzsch

sage ich für die mir bei Ausführung dieser Arbeit so reichlich gewährte Unterstützung den herzlichsten Dank.

Allgemeiner Teil.

Durch die vorliegende Arbeit sollte bezweckt werden, die gegenseitigen Beziehungen der beiden Polymerisationsprodukte der Cyansäure CNOH, der Cyanursäure und des Cyamelids, und womöglich die Natur dieses letzteren, sehr wenig bekannten Körpers aufzuklären.

Nach den Arbeiten von Liebig und Wöhler, Hofmann und Ponomarew ist die Cyanursäure eine schwache dreibasische Säure; sie reagiert tautomer im Sinne der Formeln $(CN)_3(OH)_3$ und $(CO)_3(NH)_3$; denn es entsprechen dieser bisher nur in einer Form bekannten Säure zwei Reihen von Estern: Die normalen Cyanurate $(CN)_3(OCH_3)_3$ und die Isocyanurate $(CO)_3(NCH_3)_3$. Dass in der Cyanursäure ein symmetrischer Kern von abwechselnder Kohlenstoff- und Stickstoff-Bindung enthalten ist, wurde noch kürzlich von O. Diels[1]) bestätigt.

Versuche zur Auffindung isomerer Formen der Cyanursäure, die mit Rücksicht auf die Existenz isomerer Ketone und Enole, sowie echter und Isonitrokörper mit aller Sorgfalt angestellt wurden, waren stets erfolglos. Gleichviel ob ich die Säure aus Cyanurchlorid oder Cyanurbromid darstellte oder aus ihren Metallsalzen oder Estern in Freiheit setzte, resultierte bei niederer und hoher Temperatur stets nur ein und dieselbe, von mir im experimentellen Teil genau charakterisierte Säure. Dafür zeigt aber, wie ich fand, die Cyanursäure mit steigender Temperatur ein sehr starkes Wachstum der Dissociationsconstanten.

Dieses starke Wachstum der Konstanten, ebenso wie der abnorm hohe Temperaturcoefficient ist nach A. Hantzsch[2]) ein Anzeichen für intramolekulare Veränderungen, deren zufolge die bei tieferer Temperatur vorhandene schwächere

[1]) Berl. Ber. XXXII. 691.
[2]) Berl. Ber. XXXII. 575.

Säure mit steigender Temperatur in eine stärkere (meist isomere) Säure übergeht. Diese Vermutung wird durch das Verhalten der Cyanurate bestätigt. Denn es konnte eine merkwürdige Isomerie bei diesen Salzen konstatiert werden, die bis jetzt noch nicht genügend erklärt werden kann und ohne jede Analogie dasteht. Es ergab sich hierbei folgendes:

Monometall-Cyanurate $C_3N_3O_3\overset{H_2}{Me}$

existieren nur in einer Form, also ohne Jsomere. Sie reagieren neutral, die Säure ist also als einbasisch titrierbar.

Dimetall-Cyanurate $C_3N_3O_3\overset{H}{Me_2}$

bilden dagegen zwei verschiedene Salzreihen, die vorläufig α und β Dimetall-Cyanurate bezeichnet werden sollen.

In der direkt bereiteten Lösung (1 Mol. Cyanursäure + 2 Mol. Natronlauge) ist zufolge Leitfähigkeitsbestimmungen ein sehr stark hydrolysiertes und sehr leicht lösliches α Dimetallsalz $C_3N_3O_3\overset{H}{Me_2}$ enthalten. Die zugehörige Säure fungiert also als eine sehr schwache zweibasische Säure. Aus dieser Lösung fällt Chlorbaryum ein α Bariumsalz

$$C_3N_3O_3\overset{H}{Ba} + 2\ H_2O.$$

Das α Dinatriumsalz erhält man beim Eindunsten bei gewöhnlicher Temperatur in fester Form, dagegen geht es beim Eindampfen auf dem Wasserbade über in das β Dinatriumsalz. Dieses β Dinatriumsalz ist in Wasser schwerer löslich, als das α Dinatriumsalz, daher fällt es aus der nicht zu verdünnten Lösung des α Salzes beim Erhitzen aus. Die Leitfähigkeit des β Salzes ist erheblich geringer, das Salz ist also weniger hydrolysiert, folglich von einer stärkeren zweibasischen Säure ableitbar, als das α Salz.

Das β Dibaryumsalz fällt aus der kalten und heissen Lösung des β Dinatriumsalzes, auch aus der kochenden Lösung des α Dinatriumsalzes aus, wobei jedoch auffallend ist, dass das aus der kochenden Lösung gefällte Salz von der

Formel $C_3N_3O_3\begin{matrix}H\\Ba\end{matrix} + 4\ H_2O$ wasserreicher ist, als das in der Kälte gefällte Salz von der Formel $C_3N_3O_3\begin{matrix}H\\Ba\end{matrix} + 2\ H_2O$.

Hervorzuheben ist schliesslich, dass die Verwandlung des α Dinatriumsalzes in das β Salz nicht durch Erhitzen allein, sondern nur dann vor sich geht, wenn die Lösung so konzentriert ist, dass sich das β Salz ausscheiden kann, was im experimentellen Teil bewiesen werden wird.

Trimetall-Cyanurate.

Die kalt bereitete Lösung von (1 Mol. Cyanursäure + 3 Mol. Natronlauge) verhält sich ähnlich wie eine Lösung von (1 Mol. Phosphorsäure + 3 Mol. Natronlauge). Wie die löslichen tertiären Alkaliphosphate hydrolytisch fast vollständig in die Jonen der Diphosphate und des freien Alkalis gespalten sind, so bindet auch die Cyanursäure in der kalt bereiteten Lösung nicht das dritte Molekül Natronlauge. Diese Lösung (1 Mol. Cyanursäure + 3 Mol. Natronlauge) enthält thatsächlich (1 Mol. $C_3N_3O_3HNa_2$ + 1 Mol. NaOH) und nicht ($C_3N_3O_3Na_3$).

Die Cyanursäure fungiert also unter normalen Verhältnissen in dieser Lösung überhaupt nicht als eine dreibasische Säure sondern nur als eine zweibasische. Dies wird noch dadurch bewiesen, dass diese Lösung mit Baryumchlorid dasselbe α Dibaryumsalz

$$C_3N_3O_3\begin{matrix}H\\Ba\end{matrix} + 2\ H_2O$$

fällt, das aus der ursprünglichen Lösung von (1 Mol. Cyanursäure + 2 Mol. Natronlauge) entsteht. Auch auf die Lösung des β Dinatriumsalzes wirkt ein weiteres Molekül Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur nicht salzbildend ein; denn das System (1 Mol. β Dinatriumsalz + 1 Mol. Natronlauge) hat fast die additive Leitfähigkeit beider Componenten.

Bei höherer Temperatur treten jedoch hier ähnliche Veränderungen auf, wie im System (1 Mol. Säure + 2 Mol. Natronlauge). Dieselben scheinen aber noch komplizierter zu sein; wenigstens sind sie vorläufig noch nicht völlig klargelegt; sicher aber existieren mindestens zwei, tertiäre Salzreihen. Die kalt bereitete, möglichst konzen-

trierte Lösung von (1 Mol. Säure + 3 Mol. Natronlauge) scheidet beim Kochen ein schwer lösliches Trinatriumsalz aus. Eine kalt bereitete, wässerige Lösung desselben ist zufolge der Leitfähigkeit weder identisch mit einer Lösung von (1 Mol. Säure + 3 Mol. Natronlauge) noch mit einer Lösung von (1 Mol. α Dinatriumsalz + 1 Mol. Natronlauge) noch mit einer Lösung von (1 Mol. β Dinatriumsalz + 1 Mol. Natronlauge); sie ist von allen dreien am wenigsten hydrolysiert, leitet sich also von der relativ stärksten Säure ab. Dieses schwer lösliche Trinatriumsalz scheint mit Baryumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur ein wasserfreies Tribaryumsalz $(CN)_3(Oba)_3$ zu geben.

Dieselbe Lösung des Trinatriumsalzes giebt in kochender, wässriger Lösung ein wasserhaltiges Tribaryumsalz $(C_3N_3O_3)ba_3 + 4\ H_2O$, welches auch aus der kochenden Lösung von (1 Mol. Säure + 3 Mol. Natronlauge) entsteht. Sehr merkwürdig ist auch noch eine dritte Erscheinung: Wenn man nämlich die Lösung (1 Mol. Säure + 3 Mol. Natronlauge), welche kochend das Tribaryumsalz + 4 H_2O erzeugt, wieder abkühlen lässt und dann mit Baryumchlorid fällt, so entsteht das α Dibaryumsalz, es muss also bei 100° ein anderer Zustand des Salzes vorhanden sein, der sich bei gewöhnlicher Temperatur wieder in den ursprünglichen verwandelt. Noch merkwürdiger ist es, dass auch das β Dinatriumsalz, das zwar in der Kälte das β Dibaryumsalz $C_3N_3O_3\overset{H}{\underset{Ba}{}}$ + 4 H_2O fällt, beim Kochen das α Dibaryumsalz $C_3N_3O_3\overset{H}{\underset{Ba}{}}$ + 2 H_2O erzeugt. Somit scheint das dritte Molekül Natronlauge beim Kochen gerade die entgegengesetzte Wirkung auszuüben wie das zweite Molekül. Während das zweite Molekül Natronlauge aus dem α Salz beim Kochen das β Salz erzeugt, scheint das dritte Molekül Natronlauge umgekehrt das β Salz in das α Salz zu verwandeln.

Mit diesem Verhalten der Baryumsalze stimmen auch die Leitfähigkeiten der Natriumsalze und der Lösungen von (1 Mol. Säure + n Mol. Natronlauge) bei 25° überein. Denn diese Lösungen, die bei 100° andere Baryumsalze fällen, als bei

gewöhnlicher Temperatur, behalten ihre ursprüngliche Leitfähigkeit bei 25° auch nach dem Kochen bei, stellen also den bei 100° veränderten Zustand bei gewöhnlicher Temperatur wieder her. Dies gilt wenigstens nach den bis jetzt ausgeführten Versuchen für das System (1 Mol. Säure + 3 Mol. Natronlauge). Nach alledem dürften vielleicht vier Zustände von Cyanursäuren in Form von Cyanuraten existieren: Zwei zweibasische und zwei dreibasische

1) Schwächere zweibasische α Säure (primärer Zustand): α Natriumsalz ist stark hydrolysiert; giebt mit Baryumchlorid das α Dibaryumsalz $C_3N_3O_3\overset{H}{\underset{Ba}{}} + 2\,H_2O$.

In diesem Zustande überhaupt nicht als dreibasische Säure fungierend.

2) Stärkere zweibasische β Säure (sekundärer Zustand): beim Kochen der α Salze in wässriger Lösung entstehend. Das Natriumsalz ist weniger stark hydrolysiert, die Säure also stärker; es giebt mit Baryumchlorid das β Dibaryumsalz.

$$C_3N_3O_3\overset{H}{\underset{Ba}{}} + 4\,H_2O.$$

Auch diese β Cyanursäure scheint nicht dreibasisch zu fungieren, da das System (β Dinatriumsalz + 1 Mol. Natronlauge) mit Baryumchlorid ebensowenig, wie das α Salz ein Tribaryumsalz giebt, und da auch das System (β Dinatriumsalz + 1 Mol. Natronlauge) fast additiv die Leitfähigkeit der Komponenten zeigt.

3) Schwächere dreibasische α Säure (primärer Zustand): im System (1 Mol. Säure + 3 Mol, Natronlauge) nur beim Kochen sich bildend, wenn alles gelöst bleibt; bei gewöhnlicher Temperatur wieder in den Zustand der α zweibasischen Säure zurückgehend. Aus der kochenden Lösung wird durch Bariumchlorid wahrscheinlich das α Tribariumsalz $(C_3N_3O_3)ba_3 + 4\,H_2O$ gefällt.

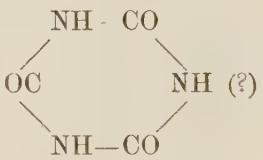
4) Stärkere dreibasische β Säure, aus dem primären Zustande (1 Mol. Säure + 3 Mol. Natronlauge) durch Kochen aus der so konzentrierten Lösung hervorgehend, dass das Salz gefällt wird. Das wiedergelöste Trinatriumsalz wird charakterisiert durch das wasserfreie Tribaryumsalz $C_3N_3O_3(ba)_3$.

Diese β Salze der dreibasischen Säure wandeln sich beim Kochen wieder in die α Salze der dreibasischen Säure um.

Erwähnt sei noch, dass das Quecksilbercyanurat durch Alkali momentan unter Zurücklassung von Quecksilberoxyd zerlegt wird, was nach den Arbeiten von H. Ley entschieden dafür spricht, dass in diesen Salzen und somit wohl auch in den übrigen Cyanuraten das Metall an Sauerstoff gebunden ist, gemäss der Formel $C_3N_3(OMe)_3$.

Zu dem gleichen Resultate führten unsere Aetherificationsversuche. Während aus dem Silbersalze durch Jodmethyl von A. W. Hofmann gar kein normaler Ester, sondern nur Isoester, von Ponomarew[1]) aus den Mutterlaugen der normale Ester nur in sehr geringer Menge erhalten wurde, konnte ich normales Cyanurat als primäres Reaktionsprodukt bei ca. — 4° bis — 5° erhalten. Abweichend von den Angaben der genannten Forscher war das so erhaltene Methylcyanurat $(CN)_3(OCH_3)_3$ aber äusserst leicht, z. B. schon durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur verseifbar. Wie diese Verschiedenheit der Eigenschaften der normalen Cyanursäureester zu erklären ist, muss noch dahingestellt bleiben.

Cyamelid $(CONH)_3$;



Diese merkwürdige, von Liebig und Wöhler entdeckte Verbindung wurde bisher stets für ein Polymeres der Cyanursäure von unbekanntem Molekulargewicht (CNOH)n gehalten Nach Liebig und Wöhler kann Cyamelid sowohl aus flüssiger Cyanursäure durch Polymerisation über 0° als auch durch gelindes Erwärmen von gleichen Teilen krystallwasserhaltiger Oxalsäure und Kaliumcyanat, also ebenfalls aus nascierender Cyansäure erhalten werden. Drittens soll es aber auch durch Erhitzen von Harnstoff neben Cyanursäure

[1]) Berl. Ber. XVIII 3272.

entstehen. Eine erneute Untersuchung ergab jedoch, dass nur das nach den beiden ersten Methoden, also aus Cyansäure resultierende Produkt wirklich Cyamelid ist, während der durch Erhitzen von Harnstoff neben Cyanursäure gebildete Körper nicht, wie Liebig und Wöhler annehmen „Cyamelid", sondern auffallenderweise Tricyanharnstoff, also das Ureid der Cyanursäure $(CN)_3(NH.CO.NH_2)_3$ ist und dem Cyamelid nur äusserlich gleicht.

Obwohl bei der Unlöslichkeit des Cyamelids in fast allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von konzentrierter Schwefelsäure sein Molekulargewicht nicht direkt bestimmt werden konnte, sprechen doch verschiedene Gründe für die Ansicht, dass das Cyamelid nicht ein Polymeres, sondern das bisher als tautomere Nebenform der Cyanursäure $(CN)_3(OH)_3$ angesehene Tricarbimid $(CO)_3(NH)_3$ ist, nämlich:

1) Das physikalische Verhalten: Cyamelid ist in konzentrierter Schwefelsäure nicht viel schwerer löslich als Cyanursäure, was bei einem Polymeren wohl zu erwarten wäre.

2) Das chemische Verhalten: Cyamelid ist, abgesehen von seiner Indifferenz gegen Lösungsmittel, gegenüber den meisten chemischen Agenzien doch unbeständiger als Cyanursäure; insbesondere wird es viel leichter in Kohlensäure und Ammoniak gespalten als Cyanursäure. So zersetzt sich eine Lösung von Cyanursäure in konzentrierter Schwefelsäure erst bei etwa 204°, eine solche von Cyamelid aber schon bei 130° in Kohlensäure und Ammoniak, welche Zersetzungserscheinungen sich leicht und scharf durch das Auftreten der Kohlensäurebläschen beobachten und zur Charakteristik des sonst so indifferenten Cyamelids verwerten lassen. Ferner ist Cyanursäure gegen kochendes Wasser völlig beständig, Cyamelid wird dagegen durch kochendes Wasser zerstört. Es zersetzt sich zum grösseren Teil in Kohlensäure und Ammoniak, zum kleineren Teil verwandelt es sich in Cyanursäure. Ebenso spaltet es sich durch Kochen mit Alkalien partiell in Kohlensäure und Ammoniak, lauter Eigenschaften, die für das Cyamelid die vom Kohlendioxyd-Typus ableitbare Formel des Tricarbimids $(CO)_3(NH)_3$ wahrscheinlich machen und mit der

Formel eines höher molekularen und deshalb wohl indifferenteren Substanz nicht gut vereinbar sind. Ausserdem vermag Cyamelid direkt keine Salze zu bilden, da es durch Natronlauge langsam in Cyanurate verwandelt wird, woraus ebenfalls hervorgeht, dass es keine hydroxylhaltige Säure, also wohl auch kein höheres Polymeres (CN OH)n ist, da sich ein solches kaum durch Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur in die trimolekulare Verbindung spalten würde. Diese Umwandlung von Cyamelid in Cyanurate ist vielleicht folgendermassen zu formulieren:

$$(OC:NH)_3 + 3KOH = \left[\begin{matrix} KO \\ \\ HO \end{matrix}\!\!>\!C:NH\right]_3 = 3H_2O + (KO\,CN)_3$$

Experimenteller Teil.

Darstellung von Cyanursäure.

Am einfachsten und vorteilhaftesten stellt man Cyanursäure durch Erhitzen von Harnstoff in einer Porzellanschale auf einem Sandbade oder Oelbade dar. Man erhitzt zuerst etwas über 132°, wobei die Masse zuerst flüssig wird und Ammoniak entwickelt. Ist sie nach einiger Zeit breiig und sodann fest geworden, so steigert man die Temperatur langsam bis schliesslich auf 200° so lange, bis der Ammoniakgeruch durch Cyanursäuregeruch ersetzt wird. Hierbei entsteht neben Cyanursäure auch etwas Tricyanharnstoff, aber nicht, wie bisher irrtümlicherweise angenommen wurde, Cyamelid. Nach den bisherigen Angaben von Gössmann [1]) wurde das Reaktionsprodukt mit Natronlauge schwach erhitzt, das ausgeschiedene Trinatriumsalz durch Wasser gelöst und die Säure aus dem Filtrate durch Mineralsäuren gefällt. Diese etwas umständliche Operation ist jedoch unzweckmässig, da hierbei auch der Tricyanharnstoff in Lösung geht und beim Ansäuren mit der Cyanursäure abgeschieden wird. Einfacher und rascher erhält man die Säure rein, wenn man das Reaktionsprodukt nach Erkalten pulverisiert und mit genügend viel kochend heissem Wasser auszieht, wobei der Tricyanharnstoff fast ungelöst zurückbleibt. Aus der heissen, abfiltrierten Lösung krystallisiert die Cyanursäure in schönen, wasserhaltigen Krystallen; die kleine Menge des gleichzeitig in Lösung gegangenen und beim Erkalten milchig ausgeschiedenen Tricyanharnstoffs wird leicht durch Dekantieren von den am Boden sitzenden derben Krystallen von Cyanursäure getrennt.

Aus 80 g Harnstoff wurden gewonnen im Mittel ca. 24 g wasserfreie Cyanursäure, was einer Ausbeute von

[1]) Ann. 99, 375.

34 % der Theorie entspricht. Im Rückstande hinterbleiben 10 g Tricyanharnstoff, also rund 12 % der Theorie.

Eigenschaften der Cyanursäure:

Bei dem Suchen nach einer isomeren Cyanursäure habe ich zunächst die Säure, trotzdem sie vielfach untersucht wurde, nochmals ganz genau charakterisiert. Gleichgiltig, ob ich die Cyanursäure in der soeben beschriebenen Weise aus Harnstoff nach Liebig und Wöhler[1]) oder aus Cyanurchlorid, oder Cyanurbromid, oder durch Verseifung des normalen Esters, oder aus Cyamelid durch anhaltendes Kochen mit Wasser, oder endlich aus den später zu beschreibenden isomeren Salzen durch Salzsäure erhielt: alle diese Säuren waren identisch und besassen folgende Eigenschaften:

Die Cyanursäure krystallisiert stets mit zwei Molekülen Krystallwasser:

0,1543 g Säure gaben 0,0336 gr. H_2O = 21,79 % H_2O.
ber. für $C_3N_3O_3H_3 + 2\,H_2O$. 21,81 % H_2O.

Sie verliert das Krystallwasser langsam an der Luft, rascher über konzentrierter Schwefelsäure im Exsiccator und sehr rasch im Thermostaten bei 130°. Lässt man die Cyanursäure aus Wasser langsam auskrystallisieren, so erhält man neben schön ausgebildeten monoklinen Krystallen auch solche von dentritischem Habitus. Diese Dimorphie wurde schon von Schabus[2]) und Keferstein[3]) nachgewiesen und auch von mir bestätigt. Entscheidend für die Identität ist es auch, dass die Leitfähigkeiten der auf verschiedene Arten dargestellten Cyanursäure stets dieselben, recht niedrigen Werte ergaben. Gefunden wurde bei 25°:

Cyanursäure	v	128	256	512	1024
aus Harnstoff	μ_1	1,7	2,4	3,5	5,1
aus Cyanurchlorid	μ_2	1,6	2,3	3,5	5,0
aus Cyanurbromid	μ_3	1,65	2,4	3,5	5,1
aus norm. Ester	μ_4	1,8	2,7	—	—
aus Na. Cyanurat	μ_5	1,7	2,45	—	—

[1]) Berz. Jahresb. X. 82.

[2]) J. 1854, 375. [3]) J. 1856, 436.

Aus diesen Messungen ergab sich für die Affinitätskonstante der Wert:

$$K = 0{,}000019.$$

Die Cyanursäure ist rund hundertmal schwächer als Essigsäure (K = 0,0018), also eine sehr schwache Säure. Bader fand aus seinen, jedenfalls zu hohen μ Werten, die sicher viel zu grosse Dissociationskonstante bei 25° K = 0,000038.

Dagegen ergab sich aus den Messungen bei verschiedenen Temperaturen ein bemerkenswertes Resultat.

Leitfähigkeit der Cyanursäure

	v	128	256	512	1024	∞
bei 0°	μ	0,66	0,93	1,33	—	221
bei 25°		1,69	2,45	3,5	5,06	358
bei 37°		—	—	4,46	—	423

Hieraus berechnet sich der Temperaturkoefficient der Cyanursäure:

β (0°—25°) im Mittel = 0,0177

β (0°—37°) „ „ = 0,0188

ferner die Dissociationskonstante K = 100 k:

v	128	256	512	1024
bei 0°	0,00000711	0,00000701	0,00000712	
bei 25°	0,0000180	0,0000190	0·0000190	0,0000200
bei 37°			0,0000219	

Aus der Dissociationskonstante ersieht man, dass die Cyanursäure bei 25° 2,5mal so stark und bei 37° sogar 4,3-mal so stark ist als bei 0°. Auf die Bedeutung dieser Thatsache ist im allgemeinen Teile aufmerksam gemacht worden.

Gegen kochendes Wasser ist die Cyanursäure sehr beständig; selbst nach sechsstündigem Kochen konnte durch Nessler's-Reagenz weder im Destillat noch im Rückstand Ammoniak nachgewiesen werden. Auch in kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich unzersetzt auf,da sie auf Zusatz von Wasser unverändert wieder ausfällt. Dagegen wird sie, entgegen den Litteraturangaben, wonach sie sich in konzentrierter Schwefelsäure längere Zeit erhitzen lässt, in dieser Lösung bei 204° vollständig in Kohlensäure und Ammoniak gespalten, was an dem Auftreten von Kohlensäurebläschen sichtbar wird.

Dieser Zersetzungspunkt wurde bei mehreren Versuchen so scharf gefunden, dass er sich bei dem mangelnden Schmelzpunkte der Säure geradezu als Charakteristikum derselben verwerten lässt. In einer solchen auf 204° oder höher erhitzten Lösung wurde das durch die Zersetzung der Cyanursäure gebildete Ammoniak bestimmt:

berechnet: 27,87 % NH_3.
gefunden: 27,71 % NH_3.

Isomerieerscheinungen bei Cyanuraten.

Bei den Monometallsalzen konnte, wie die folgenden Versuche zeigen, eine Isomerie nicht nachgewiesen werden. Das Mononatrium-Cyanurat wird nach Ponomarew[1]) dargestellt, indem man in eine ca. 20 % Sodalösung in der Wärme successiv pulverisierte Cyanursäure einträgt.

Beim Erkalten scheidet sich das Salz in schönen weissen Nadeln aus. Zur weiteren Reinigung wird es aus Wasser umkrystallisiert. Eine Wasserbestimmung durch Erhitzen auf 130° ergab:

0,1547 g gaben 0,0163 g H_2O = 10,53 % H_2O.
ber. für $C_3N_3O_3H_2Na + 1\,H_2O$ = 10,65 % H_2O.

Natriumbestimmnng des entwässerten Salzes.

0,1423 g gaben 0,0692 g Na_2SO_4 = 15,32 % Na.
ber. für $C_3N_3O_3H_2Na$ = 15,23 % Na.

Zu demselben Mononatriumsalz gelangt man, wenn man die Cyanursäure mittelst Natronlauge und Phenolphtaleïn auf den neutralen Punkt titriert, wobei das Phenolphtaleïn sich sofort rot färbt, wenn man etwas mehr als ein Molekül Natronlauge hinzufügt. Derartige Titrationen wässriger Cyanursäure-Lösungen ergaben:

Cyanursäure		$^1/_{10}$ normal. NaOH	Na. Gehalt in Proz.
0,1000 g	verbr.	6,7 ccm.	15,48
0,1000 „	„	6,7 „	15,48
0,1453 „	„	9,7 „	15,34
0,2365 „	„	15,9 „	15,02

[1]) Ber. XVIII, 3269.

ber. für $C_3N_3O_3H_2Na$.	15,23 % Na.
gef. im Mittel	15,33 % Na.

Das Mononatriumcyanurat ist schwer löslich in Wasser. Die Leitfähigkeit wurde daher erst bei einer Verdünnung v=64 bestimmt und mit der von (1 Mol. Säure + 1 Mol. Natron) verglichen bezw. indentificiert.

Mononatriumcyanurat t 25° Cyanursäure + 1 Mol. NaOH.

v	μ		μ	
64	70,30		70,69	
		1,76		1,15
128	72,06		72,24	
		2,24		2,65
256	74,30		74,89	
		1,85		1,81
512	76,15		76,70	
		2,29		3,53
1024	78,44		80,24	

Δ (1024 – 64) = 8,14 Δ (1024 – 64) = 9,55

Wie man sieht, deuten die mit der Verdünnung grösser werdenden Zuwachse der Leitfähigkeiten eine gewisse Hydrolyse an, entsprechend der sehr kleinen Dissociationskonstante der Säure.

Aus den beiden Lösungen des Mononatriumcyanurates resultiert auf Zusatz der berechneten Menge Salzsäure sofort die ursprüngliche, sehr schwache Säure. Denn es betrug die Leitfähigkeit bei 25° und v=128:

1 Mol. Mononatriumcyanurat + 1 Mol. Salzsäure = 1 Mol. Chlornatrium + 1 Mol. freie Säure.

NaCl + Säure.	NaCl.	Cyanursäure
114,9	112,5	2,4

Auch das System (1 Mol. Cyanursäure + 1 Mol. Natronlauge), aus dem also das feste Mononatriumcyanurat vorher nicht abgeschieden worden war, ergab, was wegen später folgender Beobachtungen festgestellt wurde, fast dieselben Werte.

(1 Mol. Cyanursäure + 1 Mol. Natronlauge) + 1 Mol. Salzsäure;

	NaCl + Säure	NaCl	Cyanursäure
μ bei v	128	114,4	112,5	1,9
„ „	256	116,9	114,3	2,6
„ „	512	120,9	116,7	4,2
„ „	1024	123,7	118,0	5,7

Dieses Mononatriumsalz (1 Mol. Cyanursäure + 1 Mol. Natronlauge) bleibt unverändert, sowohl nach dem Kochen im Platingefäss, als auch nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade und Wiederlösen in der berechneten Wassermenge. Dies wurde dadurch konstatiert, dass auch die Leitfähigkeit unverändert blieb.

Monoammoniumcyanurat.

Durch die Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Cyanursäure entsteht unter verschiedenen Bedingungen stets ein und dasselbe Salz, gleichviel ob das Ammoniak auf wasserhaltige oder auf wasserfreie, feste Cyanursäure oder auf die in Ligroïn, Benzol suspendierte Säure einwirkt. Auffallend war dabei nur, besonders mit Rücksicht auf die sogleich zu besprechenden Isomerisationserscheinungen, dass die wasserfreie Cyanursäure mit trocknem Ammoniakgas ohne Erwärmung, die wasserhaltige Säure ($C_3N_3O_3H_3 + 2\,H_2O$) dagegen unter starker Erwärmung reagierte.

Das aus wasserhaltiger Säure erhaltene Monoammoniumcyanurat enthält ein Molekül Krystallwasser.

$$C_3N_3O_3H_2NH_4 + 1\,H_2O.$$

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,0569 g gaben 16,90 ccm. Stickstoff bei 13° und 746 mm. = 34,43 % N

ber. für $C_3N_3O_3H_2NH_4 + 1\,H_2O$ 34,14 % N

Das Ammonsalz zersetzt sich sehr leicht an der Luft und verliert im Thermostaten bei ca. 120—130° sein Ammoniak und sein Krystallwasser vollständig.

0,1245 g verloren 0,0263 g $NH_3 + H_2O$ = 21,12 %.

ber. für $C_3N_3O_3H_2NH_4 + 1\,H_2O$ = 21,34 %.

Das gleiche Ammonsalz erhält man auch, wenn man Cyanursäure in wässrigem Ammoniak löst. Beim Eindunsten krystallisiert es in feinen Nadeln.

0,1342 g verloren bei 130° 0,0284 g NH_3 + H_2O = 21,16 %.
ber. für $C_3N_3O_3H_2NH_4 + 1\ H_2O$ 21,34 %.

Die restierende Cyanursäure wurde bei 25° geleitet und erwies sich wieder mit der ursprünglichen Säure identisch. Gefunden wurde bei v 128 : μ=1,8.

Die Leitfähigkeit des Monoammonsalzes ergab bei 25°:

v	128	256	512	1024
μ	87,46	91,33	93,35	97,66

Δ (1024—128) 10,20.

Diese Werte weisen auf eine erhebliche Hydrolyse des Salzes hin.

Auffallenderweise gab nicht nur das wasserhaltige Salz, sondern auch das aus wasserfreier Säure und trocknem Ammoniak bereitete Salz (das z. B. durch Einwirkung von Ammoniak auf die in Ligroïn suspendierte Säure hergestellt worden war), beim gelinden Erwärmen im Probierrohr neben Ammoniakgeruch Wassertröpfchen an den Glaswänden. Alle diese Monometallcyanurate zeigten, auf die verschiedensten Weisen bereitet, stets dasselbe Verhalten gegen eine wässrige Kupfersulfat-Lösung. Fügt man zu diesen Ammonsalzen wässrige Kupfersulfatlösung, so scheidet sich stets das gleiche amethystfarbige Cuprammonsalz der Cyanursäure aus, welches ebenfalls aus Cyanursäure und ammoniakalischer Kupfersulfatlösung erhalten wird und als Nachweis für Cyanursäure dient.

Dimetallcyanurate $C_3N_3O_3\begin{matrix}H\\ \diagdown\\ \diagup\\ Me_2\end{matrix}$

Diese Salze existieren, wie oben hervorgehoben, in zwei verschiedenen Reihen.

I. α Dimetallsalze.

Das α Dinatriumcyanurat wurde bisher nur in Lösung genauer untersucht. Es entsteht direkt durch Lösen von

1 Mol. Cyanursäure in 2 Mol. Natronlauge, und ist im Unterschiede zum β-Salz, sehr stark hydrolysiert, denn die Leitfähigkeit von $C_3N_3O_3HNa_2$ (= 1 Mol. Säure + 2 Mol. Natronlauge) ergab bei 25° folgende Werte:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	176,5	198,3	217,5	238,3	249,2	250,7?

Δ (512 - 32) 72,7.

Wie man aus diesen Zahlen ersieht, ist das zweite Molekül Natronlauge nur zum Teil gebunden; denn das sehr starke Wachstum der Leitfähigkeitszahlen mit der Verdünnung kann nur auf das hierdurch in zunehmendem Masse gebildete freie Natron zurückgeführt werden.

Das α Dinatriumsalz lässt sich durch Eindampfen im Exsiccator über Schwefelsäure und Kali bei gewöhnlicher Temperatur auch in Form undeutlicher Krystalle erhalten, ohne sich durch Uebergang in den festen Zustand in das β Salz zu verwandeln; denn es ergab, wieder gelöst, fast die ursprüngliche Leitfähigkeit bei v 64, nämlich μ 197,3, statt μ 198,3. Besser charakterisiert ist die α Säure durch das

α Dibaryumcyanurate $C_3N_3O_3Hba_2 + 2H_2O$.

Dieses Salz fällt, wie bereits Ponomarew[1]) fand, aus der Lösung von (1 Mol. Cyanursäure in 2 Mol. Natronlauge) bei v = 32 durch Baryumchlorid aus. Der Niederschlag ist amorph. Das lufttrockne Salz wurde im Thermostaten auf 195° erhitzt. Nach einstündigem Erhitzen hatte das Salz keinen Gewichtsverlust erfahren. Eine Baryumbestimmung ergab:

0,1497 g gaben 0,1164 g $BaSO_4$ = 45,66 % Ba.

ber. für: $C_3N_3O_3Hba_2 + 2H_2O$ = 45,67 % Ba.

Dieses α Dibaryumsalz ist identisch mit dem bereits von Ponomarew beschriebenen Baryumcyanurat.

II. β Dimetallsalze.

β Dinatriumcyanurat. $C_3N_3O_3\overset{Na_2}{H}$ (+ 1 H_2O)

Dieses Salz ist wegen seiner geringeren Wasserlöslichkeit besser charakterisiert als das α Salz, da es aus der nicht allzu

[1]) Berl. Ber. XVIII. 3269.

verdünnten Lösung von 1 Mol. in 2 Mol. Natronlauge, also aus der des α Dinatriumsalzes beim Kochen ausfällt. Zur Darstellung lässt man zu einem Molekül feingepulverter Cyanursäure die berechnete Menge ca. 10 % Natronlauge zufliessen, wobei die Säure beim Schütteln bei 0° langsam als α Dinatriumsalz in Lösung geht. Erhitzt man nunmehr zum Sieden, so fällt das β Dinatriumsalz in Form eines dichten, aus feinen, weissen Nädelchen bestehenden Niederschlages in reichlicher Menge aus und bleibt auch beim Erkalten ungelöst. Dass die ursprüngliche Lösung von 1 Mol. Säure in 2 Mol. Natronlauge keine übersättigte Lösung dieses β Salzes darstellt, sondern von einer anderen Säure abzuleiten ist, d. h. das primäre Salz enthält, geht auch daraus hervor, dass dieselbe beim Einimpfen des β Salzes bei 0° klar bleibt, während doch bei Uebersättigung das erst in der Hitze fallende Salz sich hätte ausscheiden müssen.

Zur Analyse wurde das Salz in heissem Wasser gelöst und im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. Die lufttrockenen Nädelchen wurden durch Erhitzen auf 120—130° wasserfrei.

0,1543 g gaben 0,0143 g H_2O = 9,28 % H_2O

ber. für $C_3N_3O_3HNa_2 + 1H_2O$ = 9,42 % H_2O

Natriumbestimmung des entwässerten Salzes:

0,1438 g gaben 0,1182 g Na_2SO_4

ber. für $C_3N_3O_3HNa_2$ 26,59 % Na

gefunden 26,62 % Na

Auch dieses Salz ist von stark alkalischer Reaktion und lässt sich, wie das α Salz mit einem Molekül Salzsäure und Phenolphtaleïn genau auf den neutralen Punkt titrieren, wobei also das Mononatriumcyanurat entsteht.

I. 0,2431 g verbrauchen 12,20 ccm. $^1/_{10}$ n. HCl = 0,02806 g Na = 11,55 % Na.

II. 0,1623 g verbrauchen 8,10 ccm. $^1/_{10}$ n HCl = 0,01863 g Na = 11,51 % Na.

ber. für 1 Atom Na. in $C_3N_3O_3Na_2H$ = 11,36 % Na.

Dass das Salz noch stark, aber doch weit schwächer hydrolysiert ist, als das α Salz, zeigen die folgenden Leitfähigkeitswerte.

β Dinatriumcyanurat bei 25°:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	151,9	167,4	182,8	197,5	207,5	208,3?

Δ (512—32) = 55.6.

Der Δ Wert von 55,6 Einheiten ist also sehr gross im Vergleich mit Dinatriumphosphat Δ (512—32) = 15,6, aber immerhin doch viel kleiner, als beim α Salz Δ (512—32) = 72,7. Das β Dinatriumsalz ist also schwächer hydrolysiert als das α Dinatriumsalz. Die β Cyanursäure ist also stärker als die α Säure (gewöhnliche Cyanursäure), aber sicher viel schwächer als Phosphorsäure.

Obgleich das weniger gut leitende β Dinatriumsalz aus konzentrierter Lösung des α Salzes beim Kochen ausfällt, behält doch eine verdünnte Lösung des α Salzes, die beim Kochen nichts abscheidet, nach dem Wiedererkalten die ursprüngliche hohe Leitfähigkeit des α Salzes bei. Diese auffallende Thatsache ergiebt sich aus folgendem Versuch: (1 Mol. Cyanursäure + 2 Mol. Natronlauge), also α Dinatriumsalz in der Verdünnung v = 64 wurde geleitet, alsdann in einer Platinflasche aufgekocht und nach dem Erkalten wieder bei 25° geleitet. Die Leitfähigkeit ergab bei v=64:

vor dem Kochen	nach dem Kochen
μ = 198,3	μ = 197,8

während die des β Salzes μ = 167,4 beträgt.

β Dibaryumsalz $C_3N_3O_3Hba_2 + 4\,H_2O$.

Dieses β Salz ist von dem α Salz chemisch durch seinen höheren Wassergehalt, äusserlich dadurch unterschieden, dass es im Gegensatze zu dem amorphen α Salze in kleinen Krystalldrusen krystallisiert. Aus der $^1/_{32}$ normalen Lösung des β Dinatriumsalzes fällt es durch überschüssiges Baryumchlorid sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch beim Kochen nieder; endlich auch aus der Lösung (1 Mol. Säure + 2 Mol. Natronlauge), wenn sie kochend mit Baryumchlorid versetzt wird. Analysiert wurden die lufttrocknen Salze.

1) β Dibaryumsalz aus β Dinatriumsalz durch Baryumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur.

0,1365 g gaben 0,0948 g $BaSO_4$ = 40,83 % Ba.
ber. für $C_3N_3O_3Hba_2 + 4\ H_2O$ = 40,75 % Ba.

2) β Dibaryumsalz aus β Dinatriumsalz durch Baryumchlorid bei 100° gefällt.

0,1856 g gaben 0,1279 g $BaSO_4$ = 40,52 % Ba.

3) β Dibaryumsalz aus (1 Mol. Cyanursäure + 2 Mol. Natronlauge) durch Baryumchlorid bei 100° gefällt.

0,1847 g gaben 0,1278 g $BaSO_4$ = 40,69 % Ba.

Diese drei analysierten Baryumsalze gaben ihren Wassergehalt beim Erhitzen bis auf 195° noch nicht ab.

Die α und β Cyanurate lassen sich dadurch unterscheiden, dass die Lösung des α Dinatriumsalzes mit Calciumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung giebt, während die gleichkonzentrierte Lösung des β Dinatriumsalzes (v = 32) mittelst Calciumchlorid sofort einen weissen, krystallinischen Niederschlag ergiebt. Die Fällungen des α und β Dinatriumsalzes mit anderen Metallsalzen sind deshalb weniger gut zu unterscheiden, weil die Schwermetallsalze infolge des durch Hydrolyse erzeugten Natrons schon an sich partiell als Hydrate gefällt werden.

Trimetallcyanurate.
Salze der dreibasischen α Cyanursäure.

Ob das α Trinatriumsalz in fester Form existiert, ist unbestimmt. Thatsache ist jedoch, dass die Leitfähigkeit einer Lösung (1 Mol. Cyanursäure + 3 Mol. Natronlauge) nach dem Kochen beim Wiedererkalten sich nicht geändert hat, was doch der Fall sein müsste, wenn unter diesen Umständen aus der ursprünglichen schwachen (zweibasischen) Säure eine stärkere geworden wäre.

(Cyanursäure + 3 Mol. Natronlauge) bei v = 64 und 25°

vor dem Kochen:	nach dem Kochen:
μ 330,5	μ 328,7.

Dagegen lässt sich die α dreibasische Säure charakterisieren durch ihr

α Tribaryumsalz $C_3N_3O_3ba_3 + 4\ H_2O$.

Dieses Salz fällt aus einer kochenden Lösung von (1 Mol. Cyanursäure + 3 Mol. Natronlauge), wobei je 1 Molekül Cyanursäure in 3 Molekülen Natronlauge von der Verdünnung v=32 gelöst war, durch Baryumchlorid nieder. Der Niederschlag besteht, unter dem Mikroscop betrachtet, aus kleinen rhombischen Prismen, die in Wasser schwer löslich sind. Das enthaltende Wasser wird selbst im Thermostaten bei 200° noch nicht ausgetrieben; es wurde daher das lufttrockne Salz analysiert.

0,2376 g gaben 0,2021 g $BaSO_4$ = 50,91 % Ba.
ber. für $C_3N_3O_3ba_3 + 4\ H_2O$ = 50,93 % Ba.

Salze der dreibasischen β Säure.

Das β Trinatriumsalz ($C_3N_3O_3Na_3 + 1\ H_2O$) lässt sich genau so erhalten, wie das β Dinatriumsalz. Zur Darstellung erhitzt man eine bei etwa 0° dargestellte Lösung von Cyanursäure in überschüssiger 20% NaOH zum Sieden. Das rein weiss ausgefallene Salz krystallisiert in kleinen, feinen Nädelchen. Aus verdünnteren Lösungen krystallisiert das Salz nicht aus, da es leicht in Wasser löslich ist.

Eine Wasserbestimmung des lufttrocknen Salzes bei 120° ergab:

0,1524 g verloren 0,0131 g H_2O = 8,56 % H_2O.
ber. für $C_3N_3O_3Na + 1$ Mol. H_2O = 8,45 % H_2O.

Die Natriumbestimmung durch Titration bis auf den neutralen Punkt (Monosalz) ergab:

0,0500 g verbrauchen 4,30 ccm. $^1/_{10}$ n. HCl = 0,00989 g Na = 19,78 % Na.

ber. für 2 Atome Na in $C_3N_3O_3Na_3$ = 20,15 % Na.

Dieses Salz ist in Lösung weniger stark hydrolysiert als die Lösung von (1 Mol. Cyanursäure in 3 Mol. Natronlauge), wie folgende Bestimmungen zeigen:

t=25°

	v	32	64	128	256	512
$C_3N_3O_3Na_3$		330,5	353,1	376,9	395,3	416,4
$C_3N_3O_3H_3 + 3\,NaOH$		396,0	420,5	462,3	477,0	484,6

Aus der Lösung des β Trinatriumsalzes scheint Baryumchlorid im Gegensatz zu dem α Salze bei gewöhnlicher Temperatur ein amorphes, wasserfreies Tribaryumsalz $C_3N_3O_3ba_3$ zu fällen.

0,1433 g gaben 0,1487 g $BaSO_4$ = 61,02 % Ba.
ber. für $C_3N_3O_3ba_3$ = 61,99 % Ba.

Doch bedarf dieser nur einmal (kurz vor Beendigung der Arbeit) angestellte Versuch der Bestätigung.

β Trisilbercyanurat $C_3N_3O_3Ag_3$.

β Trisilbercyanurat wird aus der Lösung des β Trinatriumsalzes durch überschüssige Silbernitratlösung als ein rein weisser, amorpher Niederschlag gefällt, was darum hervorzuheben ist, weil aus einer Lösung von 1 Mol. Cyanursäure in 3 Mol. Natronlauge wohl wegen des freien Natrons durch Silbernitrat eine bräunliche Fällung entsteht, welche freies Silberoxyd enthält.

Eine Silberbestimmung des im Exsiccator getrockneten Salzes ergab:

0,1000 g gaben 0,0717 g Ag. = 71,70 % Ag.
ber. für $C_3N_3O_3Ag_3$ = 71,71 % Ag.

α wie β Trinatriumcyanurat gaben bei v = 64 mit Metallsalzlösungen keine äusserlich charakteristischen Unterschiede. Bleiacetat fällt sowohl aus einer Lösung von α wie von β Trinatriumcyanurat einen weissen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst. Quecksilberchlorid erzeugt in beiden Lösungen eine weisse Fällung. Cadmiumsulfat und Zinksulfat geben einen weissen voluminösen Niederschlag.

Merkwürdig ist auch, dass aus der Lösung des β Trinatriumsalzes, die bei gewöhnlicher Temperatur durch Baryumchlorid das amorphe, wasserfreie Tribaryumsalz zu erzeugen

scheint, bei 100° das krystallisierte, wasserhaltige Tribaryumsalz gefällt wird, denn das in der Verdünnung v = 32 gefällte Baryumsalz ergab:

Aus 0,1297 g lufttrockenem Salz 0,1128 g $BaSO_4$ = 51,14 % Ba.
ber. für $C_3N_3O_3ba_3 + 4\ H_2O$ = 50,93 % Ba.

Ebenso merkwürdig ist die Erscheinung, dass die Lösung von (1 Mol. Säure + 3 Mol. Natronlauge), die bei gewöhnlicher Temperatur das α Dibaryumsalz $C_3N_3O_3Hba_2 + 2\ H_2O$ erzeugt, beim Kochen das α Tribaryumsalz $C_3N_3O_3ba_3 + 4\ H_2O$, aber nach dem Abkühlen wieder das ursprüngliche α Dibaryumsalz ergiebt. Denn ein und dieselbe Lösung ergab bei v = 32 durch Baryumchlorid:

a) Baryumsalz, gefällt bei gewöhnlicher Temperatur.

Aus 0,0858 g lufttrockenem Salz 0,0668 g $BaSO_4$ = 45,74 % Ba.
ber. für $C_3N_3O_3Hba_2 + 2\ H_2O$ = 45,67 % Ba.

b) Baryumsalz, gefällt bei 100°.

Aus 0,2376 g lufttrockenem Salz 0,2021 g $BaSO_4$ = 50,91 % Ba.
ber. für $C_3N_3O_3ba_3 + 4\ H_2O$ = 50,93 % Ba.

c) Baryumsalz, aus der gekochten und wieder abgekühlten Lösung gefällt.

Aus 0,1196 g lufttrockenem Salz 0,06249 g $BaSO_4$ = 45,70 % Ba.
ber. für $C_3N_3O_3Hba_2 + 2\ H_2O$ = 45,67 % Ba.

Ebenso verhält sich die Lösung des β Trinatriumsalzes, wenn man dieselbe bei v = 32 kocht, wieder abkühlt und nun mit Baryumchlorid fällt; denn alsdann entsteht nicht, wie in der ursprünglichen Lösung das β Tribaryumsalz, noch wie in der kochenden Lösung das α Tribaryumsalz, sondern das α Dibaryumsalz $C_3N_3O_3Hba_2 + 2\ H_2O$.

Aus 0,1771 g lufttrockenem Salz 0,1378 g $BaSO_4$ = 45,76 % Ba.
ber. für $C_3N_3O_3Hba_2 + 2\ H_2O$ = 45,67 % Ba.

Mit diesem sonderbaren Verhalten gegenüber Baryumchlorid, stimmt auch die Thatsache überein, dass die Leitfähigkeit in wässriger Lösung in dem System (1 Mol. Säure + 3 Mol. Natronlauge) vor und nach dem Kochen dieselbe bleibt.

(1 Mol. Cyanursäure + 3 Mol. Natronlauge) bei v=32 und t=25°.

vor dem Kochen:	nach dem Kochen:
μ 330,5.	μ 328,7.

Diese Verhältnisse zeigen also, dass die α und β Salze sich gegenseitig ineinander überführen lassen, aber zur völligen Klärung des Sachverhaltes noch näher untersucht werden müssen.

Die Vermutung, dass aus den verschiedenen Natriumsalzen durch Hinzufügen der berechneten Menge Salzsäure verschiedene Cyanursäuren wenigstens in Lösung hervorgehen könnten, wurde durch die folgenden Versuche nicht bestätigt. Im Gegenteil wurde aus den Lösungen (1 Mol. Cyanursäure + 1 Mol. Natronlauge), (1 Mol. Cyanursäure + 3 Mol. Natronlauge) und (1 Mol. β Trinatriumsalz) durch die berechnete Menge Salzsäure stets die gewöhnliche, schwach leitende Cyanursäure erhalten, was die folgenden Werte zeigen.

Es ergab:

1) Die Lösung des festen Trinatriumsalzes + 3 Mol. Salzsäure bei 25° und v=64.

$(C_3N_3O_3H_3 + 3\,NaCl)$	3 Mol. NaCl	$C_3N_3O_3H_3$
μ 316,40	312,9	3,5
bei 0° und v=64		
μ 172,0	168,93	3,07.

2) Die Lösung von (1 Mol. Cyanursäure + 3 Mol. Natronlauge) + 3 Mol. Salzsäure bei 25° und v=128.

$(C_3N_3O_3H_3 + 3\,NaCl)$	3 Mol. NaCl	$C_3N_3O_3H_3$
326,4	325,2	1,2.

Normales Trimethylcyanurat. $(CN)_3(OCH_3)_3$

Der normale Ester ist von Ponomarew[1]) aus Silbercyanurat und Jodmethyl unter verschiedenen Bedingungen neben grossen Mengen von Isoaether $(CO)_3(NCH_3)_3$, stets nur in sehr geringer Menge erhalten worden. A. W. Hofmann[2]),

[1]) Berl. Ber. XVIII. 3272.
[2]) Berl. Ber. XIX. 2093.

welcher nach den Angaben Ponomarew's den normalen Ester darstellen wollte, konnte ihn nach dieser Methode nicht erhalten. Nach den Versuchen von Ponomarew lässt sich der normale Methylester aus Wasser umkrystallisieren und schmilzt bei 132°. Der von mir bei möglichst tiefer Temperatur dargestellte Ester zeigte einige abweichende Eigenschaften. Ponomarew hat den Ester durch Digestion von Silbercyanurat und Jodmethyl bei Zimmertemperatur dargestellt. Ich liess die Reaktion zur möglichsten Vermeidung von Umlagerungen unter 0° vor sich gehen.

Mit Alkohol und Aether ausgewaschenes, noch feuchtes Trisilbersalz (aus β Trinatriumsalz erhalten) reagiert mit trockenem Jodmethyl schon bei etwa —4°. Die Umsetzung war bei stetem Umrühren in mehreren Stunden vollendet, da alsdann das Silbersalz völlig in gelbes Jodsilber umgewandelt war, und an verdünnte Salpetersäure kein Silber mehr abgab. Man extrahiert den gebildeten Ester mittelst absoluten Aethers und verdampft das Filtrat über Schwefelsäure im Exsiccator, befreit den Rückstand von schmierigen Verunreinigungen durch Abpressen auf Thon und nimmt ihn nochmals mit Aether auf und lässt wieder über Schwefelsäure auskrystallisieren. Man erhält auf diese Weise schöne, blendend weisse Krystallblättchen vom Schmelzpunkte 412°. Bei stärkerem Erhitzen wird er zwischen 150° und 160° wieder fest und ist alsdann in den Isoaether umgewandelt; denn er zeigt nunmehr den Schmelzpunkt 174°, also fast genau den des Isocyanursäuremethylesters (175—176). Der von mir erhaltene normale Ester löst sich in Aceton, Chloroform, Essigester und lässt sich aus diesen Lösungsmitteln durch Krystallisation im Exsiccator über Schwefelsäure, von dem ursprünglichen Schmelzpunkt 124° wieder gewinnen.

0,1218 g gaben 25,40 ccm. feuchten Stickstoff bei 13,3° und 740 mm.

ber. für $(CN)_3(OCH_3)_3$:	24,56 % N.
gefunden:	24,50 % N.

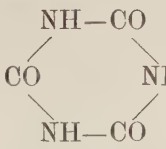
Das von Ponomarew[1]) erhaltene normale Cyanurat schmolz erst bei 132°. Ferner konnte mein Ester nicht, wie der Ponomarews aus siedendem gewöhnlichen Methylalkohol umkrystallisiert werden, da hierbei nach Verdunstung des Methylalkohols stets das Verseifungsprodukt, also Cyanursäure zurückblieb. Diese schön auskrystallisierte Cyanursäure war zufolge der Leitfähigkeitsbestimmung wieder mit der gewöhnlichen Säure identisch; denn es wurde bei 25° und v=256 : μ =2,8 gefunden. Das von mir erhaltene normale Trimethylcyanurat ist auch in Wasser leicht löslich und wird schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch zu Cyanursäure verseift, was sich am deutlichsten durch die wachsende Leitfähigkeit der Lösung verfolgen liess. So ergab sich bei 25° und v=128:

μ anfangs = 1,23; nach 6 Stunden = 1,54, nach ½ stündigem Erhitzen auf 60° und Wiederabkühlen: μ = 1,88.

Diese Leitfähigkeit blieb bei weiterem Erhitzen konstant, uud entspricht die der Cyanursäure (μ 128 = 1,7).

Dem entsprechend hinterliess auch die Lösung beim Verdunsten reine Cyanursäure.

Cyamelid $(CNOH)_n$;



Cyamelid wird nach meinen vielfach modificierten Versuchen am besten auf folgende Weise dargestellt: krystallisierte Oxalsäure und käufliches cyansaures Kalium werden zu gleichen Teilen in einer Porzellanschale zusammengerieben, jedoch ohne nach den Angaben von Liebig und Wöhler die Reaktionsmasse zu erwärmen, da hierdurch das Cyamelid leicht seine rein weisse Farbe verliert, ohne dass sich die Ausbeuten vermehren. Die Masse stösst den Geruch nach Cyansäure aus, wird anfangs breiig, nach kurzer Zeit aber fest. Sobald der Geruch nach Cyansäure verschwunden

[1]) Berl. Ber. XVIII. 3272.

ist, ist auch die Reaktion beendet. Nun verrührt man mit Wasser, dekantiert zuerst, filtriert dann und wäscht schliesslich solange aus, bis das Filtrat keine Oxalsäure-Reaktion mehr zeigt. Der getrocknete, amorphe, rein weisse Niederschlag darf beim Erhitzen auf dem Platinblech keinen Rückstand hinterlassen, er ist reines Cyamelid. Ich erhielt so aus 100 g käufl. cyansaurem Kalium 12 g Cyamelid = 23 % der Theorie.

0,0846 g geben 23,50 ccm. feuchten Stickstoff bei 15,2° und 751,0 mm. = 32,17 % N.
ber. für (C O N H)n. = 32,55 % N.

Dasselbe Cyamelid entsteht ferner auch, wie ich bestätigte, in kleiner Menge durch Sublimation von wasserfreier Cyanursäure. Das Sublimationsprodukt der Cyanursäure war zum Teil krystallisiert, zum Teil amorph. Der krystallisierte Anteil, der etwa 85 - 90 % ausmachte, löste sich in Wasser und erwies sich durch alle Eigenschaften als gewöhnliche Cyanursäure (μ 128 = 1,6).

Der wasserlösliche Teil erwies sich nach der unten folgenden Charakteristik als Cyamelid.

Dasselbe Cyamelid erhält man endlich, wenn man nach Liebig und Wöhler wasserfreie Cyanursäure in einem knieförmig gebogenen Verbrennungsrohr im Kohlensäurestrom erhitzt und die entstandenen Dämpfe in einer Kältemischung kondensiert. Die so erhaltene flüssige Cyansäure, die durch ein wenig Cyamelid getrübt ist, polymerisiert sich bekanntlich beim Herausnehmen aus der Kältemischung explosionsartig zu Cyamelid. Hierbei ist als neu und nicht unwesentlich hervorzuheben, dass, zufolge eines besonderen Versuches, aus Cyansäure durch diese Polymerisation gar keine Cyanursäure, sondern nur Cyamelid entsteht; denn das gebildete Produkt war vollständig unlöslich in Wasser. Umgekehrt scheint auch durch Erhitzen von Cyanursäure das Cyamelid nicht durch direkte Umlagerung, sondern nur nach vorheriger Spaltung der Cyanursäure in Cyansäure aus dieser letzteren zu entstehen. Das nach den beschriebenen Methoden dargestellte Cyamelid zeigte dieselben Eigenschaften: Unlöslichkeit, selbst

in heissem Wasser und allen anderen Lösungsmitteln ausser in konzentrierter Schwefelsäure; völlige Indifferenz gegen Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid selbst beim Erwärmen. Nur in konzentrierter Schwefelsäure ist Cyamelid merklich und in der Kälte ohne Zersetzung löslich, da es bei gewöhnlicher Temperatur auf Zusatz von Wasser wieder unverändert ausfällt; dagegen wird es in dieser Lösung beim Erhitzen viel leichter als die Cyanursäure zersetzt. Während jene erst bei 204° gespalten wird, zeigt Cyamelid in konzentrierter Schwefelsäure den Zersetzungspunkt 130°, der auch hier durch das beginnende Auftreten von Kohlensäurebläschen charakterisiert ist.

Bei dieser Temperatur wird es zum grössten Teil in Kohlensäure und Ammoniak gespalten, zum kleineren Teil, reichlich 10 %, zu Cyanursäure isomerisiert, die sich in der konzentrierten Schwefelsäure bei 130° noch nicht verändert und erst bei 204° analog zerfällt. Dies ergiebt sich aus folgendem Versuche:

Je 0,1 g Cyamelid wurden in 30 ccm. konzentrierter Schwefelsäure gelöst und in dem einen Falle nur bis auf 130—135° bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung, im zweiten Falle aber bis auf 204—210° erhitzt. Eine Ammoniakbestimmung ergab im ersten Falle 24 %, im letzten Falle 27,7 % Ammoniak; durch völlige Zersetzung sollten 27,9 % Ammoniak erhalten werden. Es waren also bei ca. 135° rund 87 % Cyamelid in Kohlensäure und Ammoniak gespalten worden; die übrigen 13 % hatten sich zu Cyanursäure isomerisiert und wurden deshalb durch konzentrierte Schwefelsäure erst bei 204° in analoger Weise zersetzt. Auch gegen siedendes Wasser ist Cyamelid empfindlicher als Cyanursäure; während letztere hierbei zufolge besonderer quantitativer Versuche ganz unverändert bleibt, löst sich Cyamelid beim anhaltenden Kochen mit viel Wasser am Rückflusskühler, freilich äusserst langsam, unter Zersetzung auf. Nach sechsstündigem Kochen gab das erkaltete Filtrat deutliche Ammoniakreaktion und beim Eindampfen nach Zusatz von etwas Salzsäure Krystalle von Cyanursäure. Verdünnte Mineralsäuren beschleunigen

den Zerfall im gleichen Sinne. Das Cyamelid wird also auch durch kochendes Wasser zum Teil gespalten, zum Teil isomerisiert.

Verhalten des Cyamelids gegen Alkalien.

Nach den Litteraturangaben[1]) ist Cyamelid löslich in Alkalien, doch, wie ich fand, nicht als solches, sondern nur unter Umwandlung in cyanursaure Salze. So giebt das Cyamelid beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge ziemlich rasch Natriumcyanurat; denn beim Ansäuren wird gewöhnliche Cyanursäure gefällt. Die Leitfähigkeit ergab bei 25° μ 128 = 1,65.

Wird Cyamelid mit konzentrierterer, etwa 20% Natronlauge in der Kälte übergossen und dabei häufig umgerührt, so vollzieht sich die Umlagerung langsamer schon deshalb, weil sich das Cyamelid hierbei mit einer Schicht des gebildeten Salzes bedeckt. Nach reichlich 12 Stunden war jedoch das feste Produkt vollkommen klar in Wasser löslich und in Trinatriumcyanurat übergegangen. Der Natriumgehalt wurde durch Titration mit Salzsäure (Ueberführung in das Mononatriumsalz) bestimmt.

0,1623 g verbrauchten 13,8 ccm. $^1/_{10}$ n. HCl = 0,0317 g Na = 19,53 % Na.

ber. für 2 Atome Na in $C_3N_3O_3Na_2$ = 20,15 % Na.

Eine Molekulargewichtsbestimmung des Cyamelids konnte leider nicht ausgeführt werden, da konzentrierte Schwefelsäure, das einzige Lösungsmittel für Cyamelid, nach Vorversuchen nicht nur wegen ihrer Hygroskopicität, sondern auch infolge ihrer starken Unterkühlungserscheinungen einen sehr wechselnden Erstarrungspunkt zeigte.

Tricyanharnstoff (Cyanursäure-Ureïd).

[1]) Berz. Jahresber. XI. 86.

Tricyanharnstoff wurde bisher irrtümlicherweise auch für Cyamelid gehalten. Derselbe entsteht beim Erhitzen von Harnstoff neben Cyanursäure nach der auf Seite 15 angegebenen Darstellungsmethode. Beim wiederholten Auskochen des Reaktionsproduktes geht die Cyanursäure in Lösung; der äusserst schwer lösliche Tricyanharnstoff hinterbleibt fast vollständig als eine weisse, amorphe Masse. Die geringen Mengen, welche in kochendem Wasser gelöst waren, verursachen beim Auskrystallisieren der Cyanursäure eine milchige Trübung und lassen sich durch zwei- bis dreimaliges Dekantieren mit kaltem Wasser von der fest am Boden sitzenden Säure bequem entfernen. Der nach obigem Verfahren hergestellte Rückstand erwies sich nach dem Trocknen durch die Analyse als völlig reiner Tricyanharnstoff, so dass schon hierdurch die Abwesenheit von Cyamelid dargethan ist.

0,0500 g gaben 21,2 ccm. feuchten Stickstoff bei 15° und 758 mm.

0,1357 g gaben 0,0513 g Wasser und 0,1415 g Kohlensäure.

ber. für $C_3H_3N_3O$:	gefunden:
28,23 % C.	28,30 % C.
3,52 % H.	3,67 % H.
49,41 % N.	49,52 % N.

Diese Verbindung ist also ein Polymeres des bekannten Cyanharnstoffs und wird wohl auch wie die Cyanursäure ein tripliertes Molekül darstellen, obgleich dies noch nicht streng bewiesen ist. Da durch Erhitzen von Harnstoff bekanntlich zuerst Biuret entsteht, so dürfte sich auch wohl aus Biuret durch Austritt von Wasser zuerst Cyanharnstoff bilden, und dieser sich ebenso zu Tricyanharnstoff triplieren, wie die Cyansäure zu Tricyansäure.

$$NH_2 . CO . NH . CO . NH_2 - H_2O = NH_2 . CO . NH . C : N.$$
$$(NH_2 . CO . NH . C : N)_3 = (NH_2 . CO . NH)_3 (C : N)_3.$$

In der That erhält man auch beim Erhitzen von Biuret über 200° neben Cyanursäure viel Tricyanharnstoff, der beim Extrahieren mit heissem Wasser ungelöst zurückbleibt, während sich Cyanursäure aus dem eingeengten Filtrat abscheidet.

Tricyanharnstoff unterscheidet sich bei aller äusseren Aehnlichkeit mit Cyamelid von letzterem dadurch deutlich, dass er doch in heissem Wasser etwas löslich ist und, wie oben erwähnt, beim Erkalten in amorphem Zustande sich als milchartige Suspension abscheidet. Eine Stickstoffbestimmung bewies, dass er hierbei unverändert geblieben war.

0,0544 g gaben 23,17 ccm. feuchten Stickstoff bei 16° und 758,2 mm. = 49,58 % N.
ber. für $(C_2H_3N_3O)_3$ 49,41 % N.

Beim starken Erhitzen sublimiert Tricyanharnstoff ohne zu schmelzen, ähnlich wie Cyamelid oder Cyanursäure, jedoch nicht unzersetzt, denn das Sublimat giebt mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung einen schwarzen Niederschlag, welcher jedoch nicht weiter untersucht worden ist. Der ursprüngliche Tricyanharnstoff reagiert nicht mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung.

Tricyanharnstoff löst sich auch, gleich den übrigen Tricyanderivaten, in konzentrierter Schwefelsäure und zersetzt sich in dieser Lösung erst bei 230°, (Cyanursäure bei 204°, Cyamelid bei 130°). Aus dieser Lösung fällt er auch nach langem Stehen auf Zusatz von Wasser wieder unverändert aus. Ebenso ist er in Eisessig und in konzentrierter und verdünnter Salzsäure löslich, und wird beim Verdünnen mit Wasser bezw. beim Abdampfen wieder zurückerhalten.

Gegenüber Basen verhält er sich, wieder im Gegensatz zum Cyamelid, direkt als Säure; er wird z. B. von verdünnter Natronlauge gelöst und durch Salzsäure ebenso wieder unverändert gefällt.

Trinatriumsalz $(C_2H_2N_3ONa)_3 + 5\ H_2O$.

Man trägt successiv kleine Mengen von Tricyanharnstoff in warme ca. 20 % Natronlauge ein und zwar so, dass Natronlauge im Ueberschuss bleibt. Beim langsamen Abkühlen erhält man das Salz in feinen Nädelchen, welche abgepresst und lufttrocken analysiert wurden.

0,1581 g gaben 0,0362 g H_2O = 21,57 % H_2O.
ber. für $(C_2H_2N_3ONa)_3 + 5\,H_2O$ = 21,89 % H_2O.
0,1650 g gaben 0,1116 g Na_2SO_4 = 21,90 % Na.
ber. für $(C\,H_2N_3ONa)_3$ = 21,19 % Na.

Das Natriumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser, weshalb sich das adhärierende Natron nicht völlig entfernen lässt und den etwas zu hohen Gehalt an Natrium veranlasst. Das Natriumsalz ist auch in Alkohol ziemlich leicht löslich. Fügt man Alkohol zu der wässrigen Lösung, so krystallisieren allmählich schöne, atlasglänzende Blätter eines Alkoholates aus, das über Calciumchlorid über 50 % an Gewicht verlor.

Mit Quecksilberchlorid entsteht ein weisses, wasserunlösliches Quecksilbersalz[1]), welches mit Natronlauge nicht wie das Quecksilbersalz der Cyanursäure, Quecksilberoxyd abspaltet. Diese Indifferenz gegen Alkali lässt darauf schliessen, dass diese Quecksilberverbindung nicht wie das Quecksilbercyanurat ein echtes Quecksilber-Sauerstoffsalz ist, sondern das Quecksilber an Stickstoff gebunden enthält.

[1]) Berl. Ber. XXXI. 1904.
[2]) Berl. Ber. XXXII. 1357.

Lebenslauf.

Friedrich Hofmann, evangelisch, Sohn des Fabrikdirektors Dr. P. W. Hofmann, wurde am 26. April 1874 zu Schloss Wocklum in Westfalen geboren. Seine wissenschaftliche Vorbildung erhielt er auf dem Grossherzoglichen Realgymnasium zu Mannheim, das er im Juli 1895 mit dem Reife-Zeugnisse verliess. Er studierte zwei Semester auf dem Polytechnikum Zürich und zwei Semester auf dem Polytechnikum München. Im Oktober 1897 begab er sich nach Würzburg, um auf der Kgl. Bayerischen Julius-Maximilians-Universität seine Studien zu beenden. Er arbeitete daselbst unter Leitung von Herrn Professor Dr. A. Hantzsch im chemischen Laboratorium bis April 1900. Während seiner Studienzeit besuchte er die Vorlesungen bezw. die Praktika folgender Herren Professoren und Docenten:

In Zürich: Dr. Bamberger, Dr. Grubenmann, Dr. Treadwell, Dr Rudio, Dr. Weber.

In München: Dr. Harz, Dr. Hofer, Dr. Kiliani, Dr. von Miller, Dr. Oebbecke, Dr. Schröter, Dr. Sohnke, Dr. Voit.

In Würzburg: Dr. Beckencamp, Dr. von Frey, Dr. Hantzsch, Dr. Medicus, Geheimrat Dr Röntgen, Dr. Tafel, Dr. Ley, Dr. Reitzenstein.

Er arbeitete in den Laboratorien der Herren Professoren: Dr. Bamberger, Dr. Hantzsch, Dr. v. Miller, Geheimrat Dr. Röntgen, Dr. Sohnke.

Allen diesen Herren, seinen hochverehrten Lehrern spricht er hiermit seinen ehrerbietigen Dank aus.